

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-155850

(43)Date of publication of application : 28.05.1992

(51)Int.Cl.

H01L 21/90  
H01L 21/285  
H01L 21/3205

(21)Application number : 02-278977

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 19.10.1990

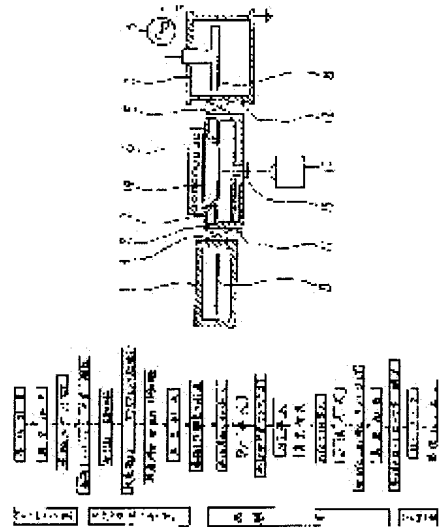
(72)Inventor : NISHITANI EISUKE  
TSUJIKU SUSUMU  
TOKUNAGA TAKAFUMI  
TAMARU TAKESHI

## (54) FINE HOLE METAL FILLING METHOD

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enable a hole filling operation which is excellent in selectivity and where an interface between a base metal and a hole filling metal is low in resistance to be carried out so as to improve a multilayer interconnection in reliability by a method wherein W is filled into a through-hole through a selective CVD method, where a cleaning process where the surface of a base metal at the base of a fine hole is cleaned, a stabilizing process where the surface of the activated insulating layer is stabilized, and a metal filling process where W is filled into the fine hole using WF<sub>6</sub> gas and reducing gas through a selective CVD method.

**CONSTITUTION:** A board 9 is placed in a load lock chamber 1, and then the load chamber 1 is vacuumized. The board 9 is heated up to a temperature of 200°C or so. The board 9 is transferred and placed in a sputter etching chamber 3 through a board transfer mechanism. Ar gas is introduced into the sputter etching chamber 3. Concurrently, BCl<sub>3</sub> gas is introduced into the sputter etching chamber 3. A discharge is made to start to generate BCl<sub>3</sub> plasma. The board 9 is transferred into a film forming chamber 2. The surface activated points of an insulating film is made to adsorb NO gas enough, and then NO gas is made to stop being introduced. NO gas is fully exhausted from the chamber 2. Ar, WF<sub>6</sub>, and SiH<sub>4</sub> are introduced to enable W to be selectively deposited.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-155850

⑪ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月28日

H 01 L 21/90  
21/285

C  
3 0 1 R

7353-4M  
7738-4M  
7353-4M

H 01 L 21/88

K※

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全15頁)

⑭ 発明の名称 微細孔への金属孔埋め方法

⑮ 特 願 平2-278977

⑯ 出 願 平2(1990)10月19日

⑰ 発 明 者 西 谷 英 輔 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内  
⑰ 発 明 者 都 竹 進 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内  
⑰ 発 明 者 徳 永 尚 文 東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立製作所デバイス開発センター内  
⑰ 発 明 者 田 丸 剛 東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立製作所デバイス開発センター内  
⑰ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
⑰ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名  
最終頁に続く

明 細 書

微細孔への金属孔埋め方法。

1. 発明の名称

微細孔への金属孔埋め方法

2. 特許請求の範囲

1. 基板上の絶縁膜に基板下地の一部を露出させるために設けた微細孔を金属の選択CVDにより埋める方法において、

(1) 前記基板上の前記微細孔の底部下地表面の清浄化处理

(2) 前記清浄化处理によって活性化した前記絶縁膜の表層部の安定化处理

(3) 金属の選択CVD

の三つの処理を、順次、行うことを特徴とする微細孔への金属孔埋め方法。

2. 基板上の絶縁膜に基板下地の一部を露出させるために設けた微細孔を金属の選択CVDにより埋める方法において、

(1) 絶縁膜表層部活性点の安定化处理

(2) 金属の選択CVD

の二つの処理を、順次、行うことを特徴とする

3. 請求項1または2において、前記微細孔底部の下地表面の清浄化处理が、希ガスプラズマによるスパッタエッチング、あるいはハロゲンガスあるいはハロゲン化合物ガスを含むガスのプラズマ処理である微細孔への金属孔埋め方法。

4. 請求項1または2において、前記希ガスはArであり、ハロゲンガスあるいはハロゲン化合物ガスはNF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、SiF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、BCl<sub>3</sub>、CCl<sub>4</sub>またはSiC<sub>4</sub>である微細孔への金属孔埋め方法。

5. 請求項1または2において、前記絶縁膜表層部の安定化处理が、前記基板を一酸化窒素を含む雰囲気中にさらす処理である微細孔への金属孔埋め方法。

6. 請求項1において、前記基板を大気中にさらすことなく、前記微細孔底部の下地表面の清浄化处理、前記絶縁膜表層部の安定化处理および金属の選択CVDを連続して行う微細孔への金属孔埋め方法。

7. 請求項2において、前記基板を大気中にさらすことなく、前記微細孔底部の下地表面の清浄化処理、および金属の選択CVDを連続して行う微細孔への金属孔埋め方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、基板上の絶縁膜に基板下地の一部を露出させるために設けた微細孔を金属の選択CVDにより孔埋めする方法に係り、特に、十分な選択性の確保と、良好な導通特性を両立して微細孔を金属で孔埋めするのに好適な金属孔埋め方法に関する。

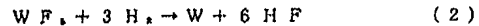
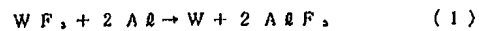
#### (従来の技術)

LSIの高集積化に伴い、素子配線間あるいは各配線間を接続する配線設計の困難性が増大し、その解決手段として多層配線が不可欠な技術となり、下層配線と、絶縁膜を介して設けた上層配線とを接続するために、必要に応じて、絶縁膜に微細な導通孔(スルーホール)を設け、このスルーホールを導体で孔埋めする方法がとられている。

Electrochem. Soc. 131, 1427 (1984) やブイ・エル・エス・アイ・マルチレベル・インターコネクション・コンファレンス、予稿集、132頁から137頁(1987年6月)(Proc. of VLSI Multilevel Interconnection Conference (June 15-16, 1987) p 132-137) が挙げられる。しかし、これらに述べられている方法を用いても、Al配線上に存在する酸化膜や(1)の反応で生成するAlF<sub>3</sub>といった絶縁物がスルーホール内でのWとAlの界面に残留し、スルーホール部で良好な導通を得ることが困難であった。これを解決する方法として、ブイ・エル・エス・アイ・マルチレベル・インターコネクション・コンファレンス予稿集、208頁から215頁(Proc. of VLSI Multilevel Interconnection Conference (June 15-16, 1987) p 208-215) に開示されている様に、基板温度を380℃以上に加熱して成膜する方法や、東芝レビュー第41巻12号988頁から991頁に開示されている様に、Al上に薄いMoSi<sub>2</sub>膜(厚さ約500Å)を付け、AlとWの間にMoSi<sub>2</sub>を入れることによ

スルーホールを孔埋めする方法にはいくつかがあるが、その中で、スルーホール径が微細な場合にも孔埋め性の良好な方法として、金属(特にタングステン)の選択CVDが、実用化が期待されている。

タングステン(W)の選択CVDは、250℃以上に加熱した試料上にフッ化タングステン(WF<sub>6</sub>)ガス及び水素(H<sub>2</sub>)ガスの混合ガスを導入、接触させて、下記いずれかの反応により、下地金属(ここではAlの場合の例を示す)上にタングステン(W)膜を成長させる方法である。



SiO<sub>2</sub>等の絶縁膜上では、(1)の反応は起らず、また(2)の反応も700℃以下の温度では進行しないため、WがAl上のみ選択成長し、スルーホールの孔埋めが達成されることになる。

Wの選択CVDに関するこれまでの記載文献は、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ・第131巻(1984年)1427頁から1433頁(J.

りAl表面酸化膜やAlF<sub>3</sub>を界面に残さずに、Wを成膜する方法がある。

また、最近、還元ガスとしてH<sub>2</sub>の代わりにSiH<sub>4</sub>系ガスを用いる方法が報告されている。例えば、ECS日本支部第一回シンポジウム(1988)「超LSI用CVD技術」予稿集第48頁から頁65頁に記載されている。この方法を用いれば、基板加熱温度を250~320℃という低温で高速成膜することができる。なお、この方法の場合340℃以上では選択性が失われ、選択的に孔埋めすることはできない。

#### (発明が解決しようとする課題)

しかし、上記従来技術では、選択CVDによってWを成長させようとする下地金属表面の処理について十分な考慮がなされていない。そのため、スルーホールにおける導通が不十分となったり、ホール部における導通は良好であっても配線自体の抵抗が上昇する。あるいは、スルーホール下地の表面を清浄化するための処理を行うことにより酸化膜上にもWが形成し、隣接するスルーホール

間の短絡を生じる等の問題があった。

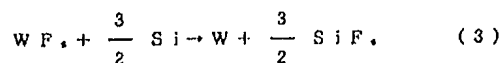
すなわち、微細孔を形成した直後の下地金属表面は、微細孔を設けるために施したホトエッチングプロセスに伴う汚れが付着していたり、ハロゲン系のガスをエッチングガスとして用いているため防食処理として積極的に酸化膜(例えば、下地金属がAlの場合 $Al_2O_3$ 等)を形成しているため、清浄な金属面を露出させておらず、Wを成長させた後も下地金属とWの界面に導通を低下させる不純物が残留することになる。この界面に残留する酸化物等は、Wを形成させる基板温度を380℃以上にすることにより $WF_6$ のエッチング作用や加熱時の膜中拡散等により低下し、良好な導通が得られる場合もあるが、基板毎に微細孔の下地表面状態が異なると必ずしも再現性良く良好な導通が得られる訳ではない。また良好な導通が得られた場合でも、Arスパッタエッチング-Alのスパッタリング成膜の連続処理で形成したAl/Al界面における導通抵抗に対し約三ないし十倍と高くなる。このため、上述したW選択CVDによって形

成されるW/Al界面の導通に再現性が得られないことや、導通抵抗が高くなることに對し、Al上に $MoSi_2$ 膜を付けた(厚さ約500Å)積層構造のAlを下層の配線として用いる方法が提案された。すなわち、微細孔底部の露出部をAlよりも酸化し難い $MoSi_2$ 膜にすることにより界面の残留Oを低減させ、さらに(1)式による蒸気圧の低い絶縁性の $AlF_3$ が界面で生成しないため、形成されたW/ $MoSi_2$ /Al界面の導通抵抗はAl同士の導通抵抗とほぼ同等の良好な値になる。しかし、この方法で行うには $MoSi_2$ とAlの重ね膜の配線を形成するためのエッチングを必要とすることや、抵抗値の高い $MoSi_2$ を用いることによる配線抵抗の増大といった問題が伴う。この抵抗増大は、 $MoSi_2$ の膜厚がAlの膜厚と比べ極めて薄いため、DRAMやSRAM等のMOSLSIの場合には全く問題にならないが、高速性を売りのLSIでは少しの配線抵抗の増大であっても重要な問題となってくる。

一方、微細孔底部の下地にAlを用い、この下地表面を清浄化(Al表面の $Al_2O_3$ 除去を含む)してからWを孔埋めする方法も幾つか試みられている。下地表面を清浄化する方法として、フッ酸( $HF$ )あるいはフッ化アンモニウム( $NH_4F$ )等のフッ酸系溶液によるウェットエッチング処理、または $Ar^+$ イオンによるスパッタエッチング処理がある。しかし、前者の場合、Al表面酸化膜を十分除去するには同時に絶縁膜のエッチングも起こるためスルーホール径が広がるという問題がある。さらに、洗浄乾燥時に再びAl表面の酸化や腐食を生じるといった問題も生じる。また、後者のスパッタエッチング処理は、下地表面を物理的に除去するため、清浄な下地面を露出できる方法で、スパッタAl膜の多層配線における下地前処理法として用いられている。しかし、この方法の場合、以下に述べるようにスパッタエッチングされることが原因で、下地前処理後の選択CVDにおいて選択性が低下することが明らかとなった。すなわち、絶縁膜がスパッタエッチングされると

元素のスパッタ収率の違いにより、絶縁膜の表層部の組成が変化する。例えば、 $SiO_2$ 膜では原子の方がSiよりスパッタされ易いため、表層部はSiリッチな組成となる。即ち、活性なSi原子が絶縁膜表面に存在することになる。この現象はX線電子分光法(XPSまたはESCA)により調べられており、例えば、ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・テクノロジー、A3、5(1985年)第1921頁から1928頁(J. Vac. Sci. Technol., A3(5)(1985) pp1921-1928)やジャーナル・オブ・フィジックス ディー: アプライド フィジックス 第20巻(1987) 第1091頁から1094頁(J. Phys. D: Appl. phys. 20(1987) pp1091-1094)において論じられている。

このような条件で前述したW選択CVDを行うと、下記の反応によりWの成長が進行すると推定される。



従って、 $SiO_2$ 上でもWが成長し、選択性が低

下することになる。このことは、W以外の選択CVDでも同様であり、選択CVDは基板下地の各表面部での化学的活性の差を利用しているため、成長して欲しくない部分、つまり、絶縁膜表面がスパッタされ活性化すれば選択性は低下することになる。絶縁膜上に金属が成長すると、隣接するスルーホールとの短絡の可能性が出ると共に、絶縁膜上に形成された金属は粒状に発生して剥離し易いため、基板上のごみとなつて残り、歩留り低下を引き起こす。このスパッタエッチングによる選択性低下を起こさないようにするため、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{BCl}_3$ 等のハロゲンガスあるいはハロゲン化合物ガスのプラズマによるケミカルエッチングでAl表面の酸化膜を除去する方法がある。しかし、厳密に云えば、極めて慎重に選択CVDによる孔埋めを行っても絶縁膜上の金属粒を完全になくすことは困難であり、いかにその数を減少させ、実質的に金属CVDによる孔埋め工程での歩留り低下を防ぐかが鍵となる。

本発明の目的は、W選択CVDを代表とする選

(2)  $\text{WF}_6$ ガスと還元ガス( $\text{H}_2$ 、 $\text{SiH}_4$ 等のシラン系ガスの単独あるいは混合ガス)を用いたWの選択CVDによる微細孔への金属孔埋め処理を、順次、行うことにより上記目的が達成される。

上記の処理のうち微細孔底部下地表面の清浄化処理に関しては、Ar等の希ガスプラズマによるスパッタエッチング、あるいは $\text{NF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 等のハロゲンガス、あるいは、ハロゲン化合物ガスを単独あるいはAr等の不活性ガスに添加したガス含むガスのプラズマ処理により、微細孔底部の下地表面酸化膜の除去を行なうことができる。このうち、従来から行われてきたArガスのみのプラズマを用いてArイオンによるスパッタエッチを行った場合には、先に述べた様に元素のスパッタ収率の違いにより、絶縁膜表層部がSiリッチとなり活性化するが、ハロゲンガスのプラズマでは、たとえ部分的にSiリッチになつても即座にハロゲンイオンあるいはラジカルによりSiリッチな部分が除去され、最終的には絶縁

選択CVDによる微細孔孔埋め法において、高選択性を確保して、良好な導通をもって埋め込みが行なえる微細孔への金属孔埋め方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記目的は、Wの選択CVDによるスルーホールの埋め込み方法において

(1) 微細孔底部下地表面の清浄化処理

(表面酸化物層等の除去処理)

(2) 上記清浄化処理によって活性化した絶縁膜表層部の安定化処理

(3)  $\text{WF}_6$ ガスと還元ガス( $\text{H}_2$ 、 $\text{SiH}_4$ 等のシラン系ガスの単独あるいは混合ガス)を用いたWの選択CVDによる微細孔への金属孔埋め処理の上記三つの処理を、順次、行うことにより達成される。

また、微細孔底部下地が酸化し難い材質で構成されている等、清浄化処理を必要としない場合には、単に以下の二つの処理、

(1) 絶縁膜表層部活性点の安定化処理

膜表面は活性化され難い。

むしろ、絶縁膜の成膜時に形成された欠陥等により由来するSiリッチな活性部分が除去されることによりW成膜時の選択性が処理しない場合よりも向上する。しかし、厳密に云えば、極めて慎重に清浄化処理を行っても、プラズマ中で加速されたイオン等が絶縁膜表面に与えるダメージによって生じる絶縁膜上の活性点を完全になくすことは困難であり、さらに、次の絶縁膜表層部活性点の安定化処理によって絶縁膜上の活性点の数を減少させる。

絶縁膜表層部活性点の安定化処理は、活性点であるSiのダングリングボンドやSi-Si結合部分に、原料ガスである $\text{WF}_6$ や還元ガスである $\text{H}_2$ や $\text{SiH}_4$ が反応するための初期過程としての表面吸着を妨げるための処理を行なう。すなわち、 $\text{Si-WF}_6$ 、 $\text{Si-H}_2$ 、 $\text{Si-SiH}_4$ 等の吸着エネルギーよりも大きな吸着エネルギーを持つX(これについては後で述べる)と云ったガスをあらかじめ活性点に吸着させ、 $\text{Si-X}$ と云う形で絶縁膜表面

を安定化させる。

さらにW選択CVD処理は、選択CVD用としてセットアップされたCVD反応容器内でWF<sub>6</sub>とH<sub>2</sub>あるいはSiH<sub>4</sub>等の還元ガスの混合ガスを加熱した基板上に流す一段CVD法を用いること、あるいは、WF<sub>6</sub>単独もしくはAr等の不活性ガスで希釈したガスを流した後、WF<sub>6</sub>と還元ガスを加熱した基板上に流す二段CVD法を用いること、またはWF<sub>6</sub>とH<sub>2</sub>を流した後、WF<sub>6</sub>と他の還元ガスを流す二段以上のCVD法を用いることによって達成される。還元ガスはH<sub>2</sub>、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、BH<sub>3</sub>、PH<sub>3</sub>等を単独あるいは組み合わせて用いることができる。

本発明の清浄化処理で用いるプラズマ処理装置では、通常行なわれているように高周波（好ましくは10kHz以上）でプラズマを発生させる。假し、プラズマを発生させた際、処理チャンバ壁等をスパッタし、ウェハ上に金属汚染物が付着するとその後のW-CVDで、そこを核にWが成長するため、選択性の低下を招くことがある。従って、プ

ラズマ処理装置としては、高周波をブロッキングキャパシタを介して電極に印加する時、基板が負に帯電する、いわゆる、カソードカップリング方式とし、かつ、基板表面に近接し、金属汚染源となる部分は石英板で覆うような構造とすることが本発明の効果を発揮させる上で重要である。

〔作用〕

上記した微細孔底部下地表面の清浄化処理は、希ガスによるスパッタエッチングでは物理的な作用、ハロゲン系ガスプラズマでは物理的と化学的な両方の作用によって行うことが可能となる。後者では、Ar等の不活性ガスを混合させることにより物理的なエッチングの効果（清浄化作用）を高めることができる。大過剰の不活性ガスに対し微量のハロゲン系ガスの混合ガスのプラズマであっても、プラズマ中のガスやイオンとの衝突によりエネルギー移動が行なわれ、化学的なエッチング作用は失われず、物理的な清浄化作用と絶縁膜の安定化作用は同時に進行する。さらに清浄化作用を以下の実験データにより確認した。Siウェハ

上に電子ビーム蒸着法で成膜したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）膜を形成したサンプルを用い、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の初期膜厚および各種ガスのプラズマ処理を行なった後の膜厚をエリブソメータにより測定し、各種ガスプラズマにおけるエッチングレートを調べた。実験データを第14図に示す。Arガス単独のプラズマであるArスパッタエッチと、これに少量のNF<sub>3</sub>ガスあるいはCF<sub>4</sub>、BCl<sub>3</sub>ガスを添加した混合プラズマとを比較すると、同一圧力下でも添加した場合の方がArガス単独よりもエッチングレートが大きくなる。これは、物理的な効果に加えて化学的な効果が作用しているためと考えられる。特に、NF<sub>3</sub>を添加したAr/NF<sub>3</sub>混合プラズマおよび、BCl<sub>3</sub>を添加したAr/BCl<sub>3</sub>混合プラズマではArスパッタエッチの約六倍とエッチングレートが大きくなり、化学的な効果（ケミカルエッチング）が支配的に作用していることがわかる。この清浄化処理は、極めて慎重に行っても、プラズマ中で加速されたイオン等が絶縁膜表面に与えるダメージによって生じる絶縁膜上の活

性点を完全になくすことは困難であり、さらに次の絶縁膜表層部活性点の安定化処理によって絶縁膜上の活性点の数を減少させる。また、この安定化処理は、微細孔底部下地が酸化し難い材質で構成されている時等に清浄化処理を行わない場合でも、絶縁膜の形成時に生じた欠陥等に由来するSiリッチな活性部分にNOが吸着し安定化する作用がある。

絶縁膜表層部活性点の安定化処理は、活性点であるSiのダングリングボンドやSi-Si結合部分に、原料ガスのWF<sub>6</sub>や還元ガスのH<sub>2</sub>やSiH<sub>4</sub>が反応するための初期過程としての表面吸着を妨げ選択性を向上させる作用がある。すなわち、Si-WF<sub>6</sub>、Si-H<sub>2</sub>、Si-SiH<sub>4</sub>等の吸着エネルギーよりも大きな吸着エネルギーを持つと考えられる一酸化窒素（NO）をあらかじめ活性点に吸着させることにより、Si-NOと云う形で絶縁膜表面を安定化させる作用がある。

結果の詳細は後の実施例の項で述べるが、上記のように吸着して安定化させる作用を持つガスと

して、NO以外に幾つかの二原子分子( $N_2$ 、CO、 $O_2$ )を検討したが、NO程顕著に効果を示したものはなかった。これらの二原子分子の電子状態と上記安定化作用との関係を考察すると次の様に考えられる。 $N_2$ とCOは対象、非対象の違いはあるが、共に基底状態において結合性の分子軌道を完全に占有した電子状態のため反応性は低く安定化作用を持たない。一方、NOと $O_2$ は基底状態で反結合性の分子軌道に夫々一個と二個の電子を持っており、これらの反結合性軌道の電子と絶縁膜上の活性点であるSiのダングリングボンドに在る電子とが新しく強いボンドを形成するため安定化作用を持つと考えられる。しかし、 $O_2$ の場合、反結合性軌道の電子を二個共に新しいボンドを形成させるためには、 $O_2$ の平衡核間距離に近い距離に二つのSiのダングリングボンドが存在する必要がある。したがって、Siのダングリングボンドが点在していると、 $O_2$ の反結合性軌道電子のうち一個しか新しいボンドを形成できず、他の一個は未結合のまま残るため、安定化作用を

持てなくなる。以上から、NOだけが大きな安定化作用を持つと考えることができる。

これらの前処理を行った後、WF<sub>6</sub>とH<sub>2</sub>、あるいはSiH<sub>4</sub>等の還元ガスを用いた選択CVDを行うことにより絶縁膜上には全くWを形成することなく、微細孔部下地上のみに下地との反応あるいは還元ガスとの反応によりWが成長する。すなわち、選択CVDプロセスは微細孔のみをWを埋め込み平坦化する作用がある。なお、本発明で用いる微細孔下地とは、AlあるいはAlを主成分とする配線層、ノンドープおよびドーピングされたSi層、MoSi<sub>2</sub>、WSi<sub>2</sub>、TiSi<sub>2</sub>、PtSi、あるいは、TiW等バリア層で、WF<sub>6</sub>が直接反応する、あるいは、その下地上で還元ガスが吸着解離してWF<sub>6</sub>を還元させる様な下地全てを指している。また、絶縁膜とは、熱酸化膜、熱窒化膜、PSG、BPSG、プラズマ酸化膜、プラズマ窒化膜の無機絶縁膜、あるいはSiO<sub>2</sub>、PIQ等の有機絶縁膜等LSIに使用される全ての絶縁膜を指している。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例および比較例について、九つの場合に分け図面を用いて説明する。先ず、未発明のスルーホールへのW選択埋込み方法のうち、下地表面酸化膜除去処理としてArにBCl<sub>3</sub>を添加したガスのプラズマによるエッチング(以下BCl<sub>3</sub>ドープトエッチと呼ぶ)を行った後NO吸着前処理を行ったものを以下に示す実施例1に示す。次に、下地表面酸化膜除去処理を行わないで、直接NO吸着前処理を行った場合、(実施例2)と、行なわなかった場合(比較例1)を示す。また、下地表面酸化膜除去処理としてArスパッタエッチを行ない、その後NO吸着前処理を行った場合(実施例3)、行なわなかった場合(比較例2)、NOの代わりにN<sub>2</sub>に替えて行った場合(比較例3)、COに替えて行った場合(比較例4)、O<sub>2</sub>に替えて行った場合(比較例5)を示す。さらに、Arスパッタエッチを行なった後、前処理としてNO吸着を行うのではなく、W-CVD時に原料ガスにNOを添加した場合を(比較例6)に、それ

ぞれ、示す。

#### (実施例1)

第1図は、本発明におけるスルーホールへのW埋め込み方法のうち、BCl<sub>3</sub>ドープトエッチを行った後、NO吸着前処理を行ったもののプロセスフローを示す。第10図は、本発明に用いた孔埋めの選択CVD装置を示している。第10図を参照しながら第1図により実施例を説明する。第10図のロードロック室1に基板9を設置した後、ロードロック室1を真空排気する。10<sup>-6</sup>Torr程度まで真空排気した後、同室内にあるランプヒータ(図示せず)で基板9を200℃程度に加熱し、基板9に付着した水分を焼き出す。加熱中に基板9からの水分焼き出しによるロードロック室1内の圧力上昇が停止(約2分経過後)するのを確認した後、加熱を停止しゲートバルブ4、5を開放し基板9をスパッタエッチ室3に基板搬送機構(図示せず)により搬送し設置する。このスパッタエッチ室3はあらかじめ10<sup>-7</sup>Torr程度までクライオポンプ(図示せず)により真空排気しておく。また、ス

パッタエッチング時の酸化を生じさせないように、スパッタエッチ室3のリークレートは $10^{-3}$ Torr・ $\ell$ /sec以下に抑えておく必要があるが、この値は少なければ少ない程よい。このスパッタエッチ室3は基板9だけを清浄化し、スパッタエッチ室3内壁や電極8からの金属汚染等が基板9に付着せぬよう、基板側電極8はカソードカップリングとし、放電中は基板側に負電位にバイアスが印加され放電中のイオンがスパッタエッチ室3内壁を極力スパッタせずカソード電極8側にある基板9だけをスパッタするように構成されている。また、このカソード電極8には、基板9外周の電極8露出部からの金属汚染を極力抑えるため石英カバー（図示せず）を設けている。基板9のスパッタエッチ室3への搬入に伴うゲートバルブ5の開放によりスパッタエッチ室3内の圧力は若干上昇するが、基板9設置後にゲートバルブ5を閉じると瞬時に元の圧力まで回復する。これを確認した後、Arガスをスパッタエッチ室3に導入する。同時に、BCl<sub>3</sub>ガスをスパッタエッチ室3に導入する。

るように設置された赤外放射温度計10によってコントロールしている。また、成膜室2の内壁は水冷し、基板9の面を除く成膜室2の内壁の温度は基板9の加熱時にも実質的に成膜反応が進行しない十分な温度まで（約120℃以下に）下げている。基板9が所定温度まで加熱され温度の変動がなくなった後、NOガスを成膜室2に導入する。所定の時間、NOガスを流し、絶縁膜表面の活性点26に充分NOガスを吸着させた後、ガスの導入を停止する。NOガスを充分排気した後、Arに加えWF<sub>6</sub>とSiH<sub>4</sub>を導入し、Wを選択成長させる。ここで、CVD原料ガスにNOが添加されている反応系では、後の比較例6で述べるが、Wの成長が阻害されるため、CVDガス雰囲気中にNOガスが残らない様にすることが重要である。Wを所定膜厚まで成長させた後、Ar、WF<sub>6</sub>、SiH<sub>4</sub>の導入を停止し基板加熱用ランプ6を消灯させ真空排気する。ゲートバルブ4を開けて基板9をロードロック室1に搬送する。ゲートバルブ4を閉じ、N<sub>2</sub>を導入リークさせ同時に基板9を冷却させ、

次に、高周波電源13によりスパッタエッチ室3内のカソード電極8に高周波電力を印加して放電させ、BCl<sub>3</sub>プラズマを発生させる。所定時間の間、放電させた後、ArガスとBCl<sub>3</sub>ガスの導入および高周波の印加を停止し、放電を停止する。スパッタエッチ室3内の圧力が再び $10^{-3}$ Torr程度に回復したことを確認後、ゲートバルブ5を開け、基板9を予め $10^{-4}$ Torr以下に真空排気してある成膜室2に基板搬送機構（図示せず）により搬送する。基板9を成膜室2に搬送、設置した後、ゲートバルブ5を閉じ、Arを基板9の裏面側に導入し、成膜室2内の圧力が徐々に上昇し始めると同時にゲートバルブ4を閉じ、Arガスを成膜室2に導入する。成膜室2で、基板9は基板加熱用ハロゲンランプ6により石英窓14を通して赤外線を受け所定温度まで加熱される。基板加熱用ハロゲンランプ6のパワーは、石英窓14と基板9の裏面の間に設置された熱電対7、およびフッ化カルシウム（CaF<sub>2</sub>）窓15を通して基板9の表面から放射される赤外線をモニタして基板9の温度を測定でき

ロードロック室1内の圧力が大気到達した後、基板9を取り出し、Wの穴埋め処理を終了する。

上記プロセスにおける処理条件の一例を後述する評価結果と併せ、他の実施例および比較例と共に表1の実施例1の欄に示す。

以 下 余 白



表1 W下地スルーホール導通評価用サンプルの作成条件と特性

例 No	作成条件	選択性*	コンタクト抵抗** ( $\Omega/\mu\text{m}^2$ )	歩留り** (%)	備考
実施例1	BC <sub>2</sub> ドーフトエッチ**+NO吸着前処理**+Wデポ**	◎	0.30~0.45	85~100	
実施例2	NO吸着前処理**+Wデポ**	◎	0.30~0.45	95~100	
比較例1	Wデポ**のみ	○	0.30~0.45	85~100	
実施例3	Arスパッタエッチ**+NO吸着前処理**+Wデポ**	△	0.30~0.45	95~100	
比較例2	Arスパッタエッチ**+Wデポ**	×××	全面成膜のため 測定不可	—	
比較例3	Arスパッタエッチ**+N <sub>2</sub> 吸着前処理**+Wデポ**	×××	#	—	
比較例4	Arスパッタエッチ**+CO吸着前処理**+Wデポ**	×××	#	—	
比較例5	Arスパッタエッチ**+O <sub>2</sub> 吸着前処理**+Wデポ**	××	#	—	
比較例6	Arスパッタエッチ**+Wデポ(NO添加)**	成膜せず	2.5以上	0	スルーホール部 への成膜なし

\* 選択性評価レベル(スルーホール0.7 $\mu\text{m}$ 深さの時の絶縁膜上のW粒の個数)◎: 1ヶ/ $\text{cm}^2$ 以下、○: 1~10/ $\text{cm}^2$ 、△: 10~100/ $\text{cm}^2$ 、×: 100~1000/ $\text{cm}^2$ 

××: 島状に全面成膜、×××: 全面成膜

\*\* 40k 個連続スルーホールチェーンでの値

\* サンプル作成条件詳細

\* 1 BC<sub>2</sub>ドーフトエッチ: BC<sub>2</sub>/Ar=2.8/50(ccm), p=20mTorr, 15W, 2min(th-SiO<sub>2</sub>換算: 300Åエッチ)

\* 2 Arスパッタエッチ: Ar=100(ccm), p=10eTorr, 500W, 2min(上と同じ)

\* 3 NO吸着前処理: ①CVD室内にNO 約10Torr充満、1~2min放置 ②静置 ③Ar=100ccm, p=80eTorr, 成膜直前までウェハ加熱 ④ウェハ加熱中にNO分圧0~10Torrで2~4cc流す

\* 4 N<sub>2</sub>吸着前処理: ガスをN<sub>2</sub>に代えた以外はNO吸着前処理と全く同じ手順

\* 5 CO吸着前処理: CO #

\* 6 O<sub>2</sub>吸着前処理: O<sub>2</sub> #\* 7 CVD条件: WF<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub>/Ar=5/3/100(ccc), p=80eTorr, 250℃\* 8 CVD(NO添加)条件: WF<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub>/NO/Ar=5/3/5/100(ccc), p=80eTorr, 250℃

なお、基板はSi基板21上に形成したW配線22上にプラズマCVD等によりSiO<sub>2</sub>膜23を成膜した後、ホトエッチングにより1 $\mu\text{m}$ 角の微細孔(深さ1.2 $\mu\text{m}$ )を多数個開口させたテスト用基板を用いた。第11図(a)に第1図の処理をする前の基板の微細孔(スルーホール部)の拡大断面図を示す。第11図(a)で、21はSi基板、22は下地W配線、23はプラズマSiO<sub>2</sub>膜、24は開口部のW配線上の表面酸化膜、26はプラズマSiO<sub>2</sub>膜形成時に発生した表面欠陥に起因すると思われる活性点である。第11図(b)にBC<sub>2</sub>ドーフトエッチ処理をおこなった後のスルーホール断面図を示す。第11図(b)では、第11図(a)に見られたW表面酸化膜24は取り除かれている。しかし、SiO<sub>2</sub>膜形成時に発生した表面欠陥に加え、除去工程におけるプラズマダメージによりSiO<sub>2</sub>膜23上に活性点26が発生している。第11図(c)は、活性点にNOガスが吸着している様子を示す。第11図(c)では、W配線22上に、直接、W膜27が成長し、スルーホールが埋め込まれた断面図を示す。

次に、本発明におけるW膜による穴埋めを実施した基板について、選択性および微細孔導通部のコンタクト抵抗について評価した。これらの結果は、表1に示している。選択性については、1 $\mu\text{m}$ W埋め込み後の基板9を光学顕微鏡の倍率を二千倍にして暗視野において観察したが視界の中にはWの粒子は全く観察されず、選択性が極めて良好であることを確認した。また、導通評価は、上記テスト用基板がW孔埋め後に上層Al配線を形成すると、四千ないし二十万個連続スルーホールチェーンの直列抵抗が測定される様になっており、WおよびAl配線抵抗分を引いた抵抗値をスルーホールの数で割ったものをW/W界面部のコンタクト抵抗とした。本実施例では0.30~0.45 $\Omega/\mu\text{m}^2$ とスパッタAl/W界面部のコンタクト抵抗の約六ないし十倍と良好な値を示した。この値は、475℃, 90分の熱処理後にも殆んど変動がなかった。(実施例2)

実施例1と同一の装置、基板を用い、実施例1で行った表面酸化膜除去の前処理を行なわなかつ

た以外は全て実施例1と同じ条件で行なった(表1の実施例2参照)。本実施例を行なった時のプロセスフローを第2図に示した。本実施例は、表面酸化膜除去の前処理を行わなかった場合でも、NOによる絶縁膜表面欠陥部分の安定化効果があることを示すために行なった。実施例1と同様に、第12図(a)に第2図の処理をする前の基板スルーホール部の拡大断面図を示す。第12図(b)では、活性点にNOガスが吸着している様子を示す。ここでは、特に酸化膜の除去処理を行っていないため、W表面酸化膜24はまだ残留している。さらに、第12図(c)では、W配線22上に、直接、W膜27が成長し、スルーホールが埋め込まれた断面図を示す。選択性は実施例1と同様、極めて良好であった。また、導通評価も実施例1と同様、 $0.30 \sim 0.45 \Omega / \mu\text{m}^2$ と良好なコンタクト抵抗値を得た。これは、W配線特有の現場で、W配線上の酸化膜がCVD中に原料ガス(WF<sub>6</sub>, SiH<sub>4</sub>)によってエッチングされ、Wを成膜した後に形成されるW/W界面にコンタクト抵抗を増加させるような

1と同じ条件で行なった(表1の実施例3参照)。本実施例を行なった時にプロセスフローを第4図に示した。本実施例は、Arスパッタエッチによって絶縁膜表面に多量の活性点を発生させても、NO吸着前処理によって絶縁膜表面の安定化を図ることにより、選択成膜が可能となることを示すために行なった。実施例1と同様に、第13図(a)に第4図の処理をする前の基板スルーホール部の拡大断面図を示す。第13図(b)にArスパッタエッチ処理をおこなった後のスルーホール断面図を示す。ここでは、第13図(a)に見られたW表面酸化膜24は取り除かれている。しかし、スパッタエッチ時のプラズマダメージによりSiO<sub>2</sub>膜23上に多量の活性点26が発生している。第13図(c)では、活性点にNOガスが吸着している様子を示す。さらに、第13図(d)では、これまでの実施例や比較例と異なり、W配線22上からだけでなくスルーホール側壁部のリスパッタAl膜25からもW28が成長してスルーホールを埋め込んでいる様子を示している。選択性に関しては、実施例1と比較して

酸化膜が残留していないことを示している。

(比較例1)

比較例2と同一の装置、基板を用い、実施例1で行った表面酸化膜除去の前処理およびNO吸着前処理を行わなかった以外は全て実施例1と同じ条件で行なった。(表1の比較例1参照、すなわち、実施例2に対し、NO吸着前処理を行わなかったもの)。本比較例を行なったプロセスフローを第3図に示した。本比較例は、NOの絶縁膜表面欠陥部分の安定化効果を示すために行なった実施例2と比較するために行なった。導通評価は実施例1と同様、 $0.30 \sim 0.45 \Omega / \mu\text{m}^2$ と良好なコンタクト抵抗値が得られたが、選択性に関しては予想した通り実施例2と比較すると若干選択性レベルが低くなった。

(実施例3)

実施例1と同一の装置、基板を用い、実施例1で用いたBCl<sub>3</sub>ドーブトエッチの代わりに、ArガスみのスパッタエッチによってAl表面酸化膜除去の前処理を行なった以外は、全て、実施例

Arスパッタエッチによって生じる絶縁膜表面上の活性点が極めて多くNOによる安定化効果が完全でないため若干選択性の低下が見られたが、導通評価では導通の取れたものについても実施例1と同様に $0.30 \sim 0.45 \Omega / \mu\text{m}^2$ と良好な値が得られた。

(比較例2～5)

実施例1と同一の装置、基板を用い、実施例3と同様にArスパッタエッチによってAl表面酸化膜除去の前処理を行なった後に、実施例3のNO吸着前処理に対して、ガス吸着前処理を行わない(比較例2)、NOの代わりにN<sub>2</sub>を用いた前処理(比較例3)、COを用いた前処理(比較例4)、O<sub>2</sub>を用いた前処理(比較例5)を行なった以外は全て実施例3と同じ条件で行なった(表1の比較例2～5参照)。これらの比較例を行なった時のプロセスフローは第5図ないし第8図に示した。これらの比較例は、NOガスの吸着による絶縁膜表面部活性点の安定化効果がない場合、あるいは、他のガスと比較するために行なった。選択性評価

結果では、先に述べたように、NO特有の電子構造により絶縁膜表面部活性点の安定化効果があるのに対し、それ以外の分子ではO<sub>2</sub>に若干の効果が見られる以外は全く効果が無く、全面成膜となってしまう。また、これらの比較例では全面成膜となったため、導通評価を行なうことができなかった。

#### (比較例6)

実施例1と同一の装置、基板を用い、実施例3と同様にArスパッタエッチによってAl表面酸化膜除去の前処理を行なった後に、今度は実施例3のNO吸着前処理後にW成膜を行なったのに対して、前処理時ではなく、成膜時にNOを添加してW成膜を行なった。本比較例を行なった時のプロセスフローは第9図に示した。本比較例は、NOガスの吸着状態が成膜前に起こった場合と成膜中に起こった場合を比較するために行なった(表1の比較例6参照)。本比較例では、これまでの実施例および比較例と全く異なり、絶縁膜上にW成膜が起こらないのと同時にスルーホール部のW上

にも全く成膜しなかった。従って、スルーホール部の埋め込みが行なわれなかったため、導通評価で導通を得ることはできなかった。絶縁膜上にもW上にも全く成膜しなかった理由は、以下のように推定できる。

絶縁膜上の活性点をSiのダングリングボンドと仮定して、吸着したガスとSiとの吸着エネルギーの関係を $\text{NO-Si} > \text{WF}_6\text{-Si} > \text{SiH}_4\text{-Si}$ 、あるいは、 $\text{NO-Si} > \text{SiH}_4\text{-Si} > \text{WF}_6\text{-Si}$ とした場合、成膜前であっても成膜中であっても、一旦、NOが活性点に吸着すればWの成膜は起こらないと考えられる。一方、吸着したガスとWとの吸着エネルギーの関係を $\text{WF}_6\text{-W} > \text{NO-W} > \text{SiH}_4\text{-W}$ あるいは $\text{SiH}_4\text{-W} > \text{NO-W} > \text{WF}_6\text{-W}$ とした場合、成膜前のみNOを吸着させ成膜中のガス雰囲気中にNOが無ければW表面はNOよりも吸着エネルギーの大きなWF<sub>6</sub>、あるいは、SiH<sub>4</sub>に置換し成膜反応が進行することになるのに対し、成膜中のガス雰囲気中にNOが存在していると原料ガスであるWF<sub>6</sub>あるいはSiH<sub>4</sub>の

何れか吸着エネルギーの大きなガスが先ず吸着しても、成膜反応を起こすためのもう一方のガスがNOにより吸着を阻害されるため成膜反応が進行しない。

実施例3で絶縁膜表面部に極めて多量の活性点がある場合にはNOの安定化効果も完全ではないことを示したが、NOの安定化効果を用いた本発明の有効性が確認できた。さらに、比較例6で述べたように、成膜中にNOを添加すると成膜が阻害されるため、成膜中の雰囲気には極力NOが残留せぬよう注意することが重要である。

#### (発明の効果)

本発明によれば、基板上の絶縁膜に基板下地の一部を露出させるために設けた微細孔を金属の選択CVDにより埋める方法において、選択CVDを施す前に下地について、予め希ガス単独、ハロゲン単独あるいはこれらの混合ガスのプラズマによって下地表面酸化膜の除去を行い、この表面酸化膜除去工程によって、あるいは、絶縁膜形成時に生じた絶縁膜表面のダメージ部分に一酸化窒素

を吸着させて表面を安定化する処理を行い、処理後の下地金属を大気にさらすことなく選択CVD処理を施すことによって、選択性が良好で、かつ、下地金属と孔埋め金属間の界面抵抗の低い孔埋めを行うことができる。このことにより、微細接続孔の孔埋めが必要なLSIや計算機等の多層プリント板等の多層配線の信頼性向上に寄与することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図ないし第9図は本発明の実施例および比較例においてスルーホールまたはコンタクトホールをWで埋め込んだ時の選択CVDにおけるプロセスフローチャート、第10図は本発明の実施例で用いたCVD装置の説明図、第11図ないし第13図は本発明の方法によりスルーホールをWで埋め込む過程を示す部分拡大図、第14図はArスパッタエッチ、Ar/NF<sub>3</sub>混合プラズマ、Ar/C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>混合プラズマおよびAr/B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合プラズマによるAl酸化膜(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜)のエッチングレートをプラズマへの投入パワーに対してプロットした図

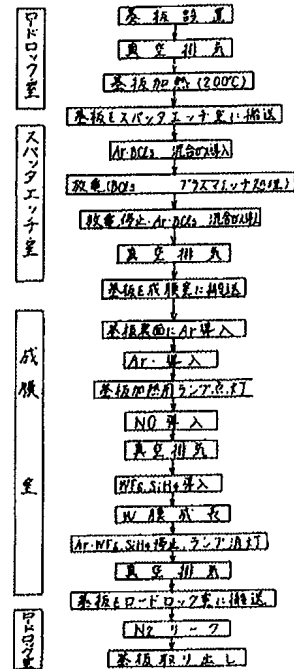
である。

- |  |              |
|--|--------------|
| 1 …… ロードロック室   | 2 …… 成膜室     |
| 3 …… スパッタエッチ室  |              |
| 4, 5 …… ゲートバルブ                                       |              |
| 6 …… 加熱用ランプ  | 7 …… 熱電対     |
| 8 …… カソード電極  | 9 …… 基板      |
| 10 …… 赤外放射温度計  |              |
| 11 …… $WF_6$ , $H_2$ , $SiH_4$ , $N_2$ ガス導入管         |              |
| 12 …… $Ar$ , $CH_4$ , $BCl_3$ , $NF_3$ , $O_2$ ガス導入管 |              |
| 13 …… 高周波電源  | 14 …… 石英窓    |
| 21 …… $Si$ 基板  | 22 …… $W$ 配線 |
| 23 …… $SiO_2$ 膜                                      | 24 …… 表面酸化膜  |
| 25 …… リスパッタ $Al$                                     | 26 …… 活性点    |
| 27 …… $NO$ 分子  | 28 …… $W$ 膜  |

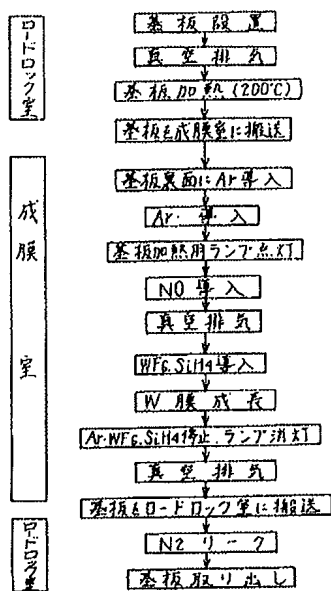


代理人 井理士 小川 勝男

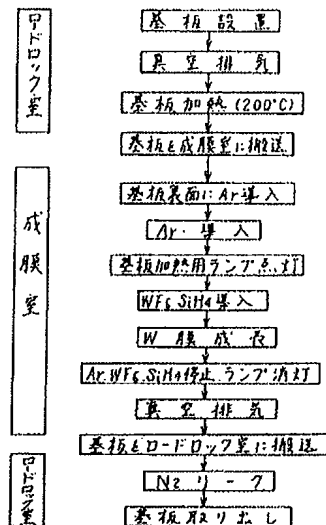
第1図



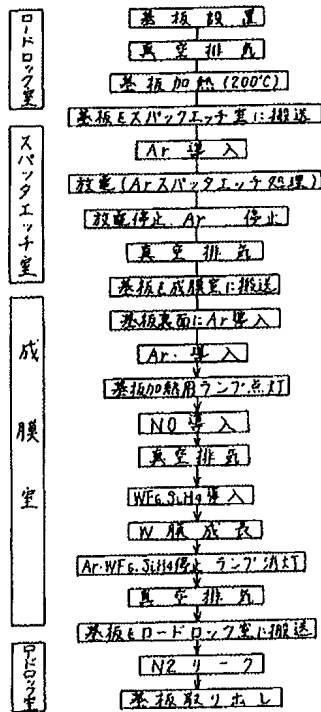
第2図



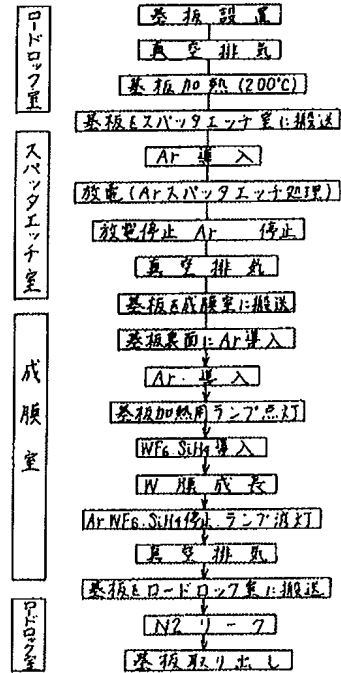
第3図



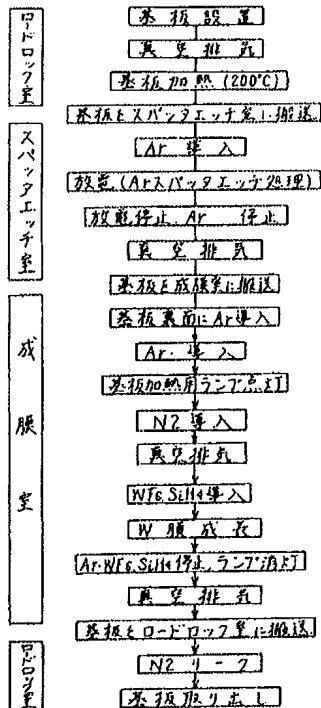
第4図



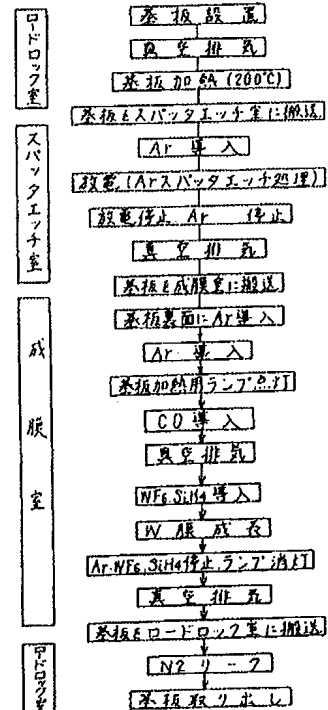
第5図



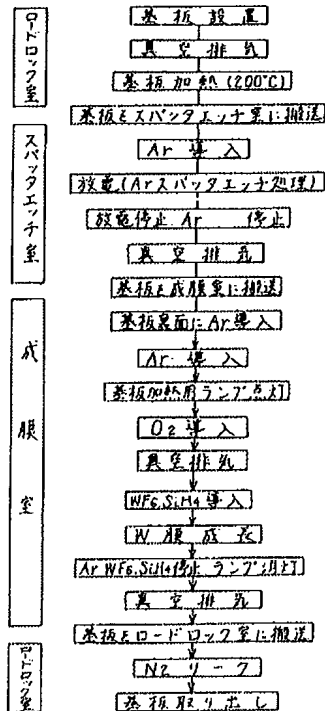
第6図



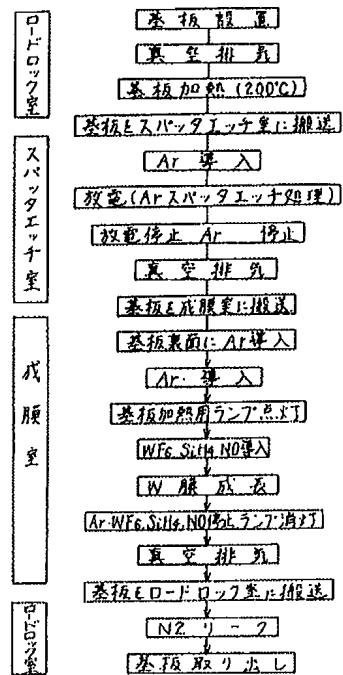
第7図



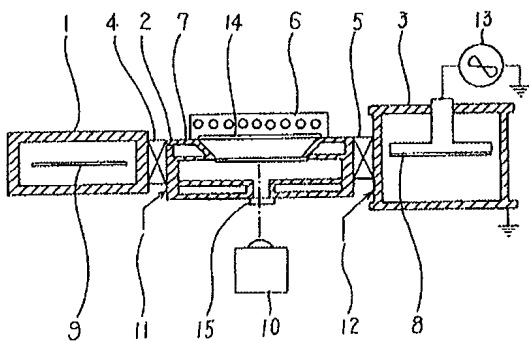
第8図



第9図

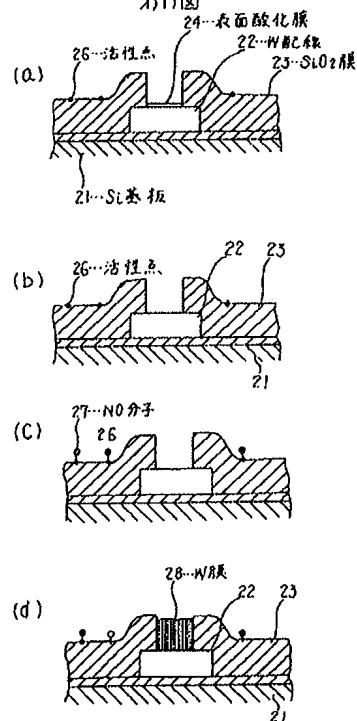


第10図

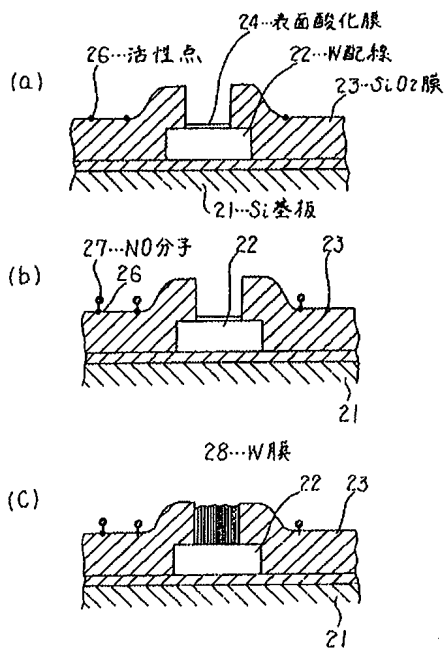


- 1...ロードロック室 9...基板  
2...成膜室 10...赤外放射温度計  
3...スパッタエッチ室 11...WFe, H<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, NO, CO, O<sub>2</sub>導入管  
4, 5...ゲートバルブ 12...Ar, O<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>導入管  
6...基板加熱用W灯管 13...高周波電源  
7...熱電対 14...石英窓  
8...カソード電極 15...フッ化カルシウム (CaF<sub>2</sub>)窓

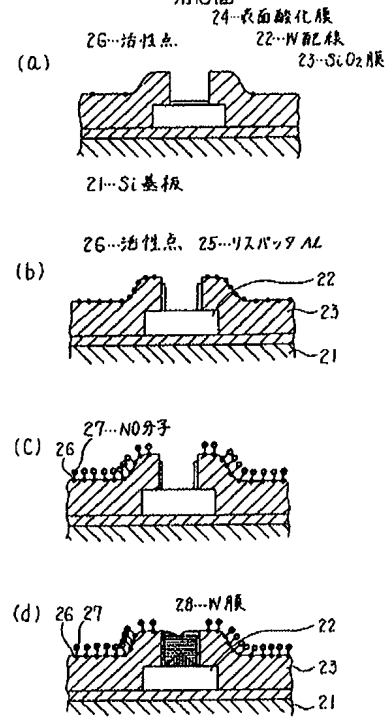
第11図



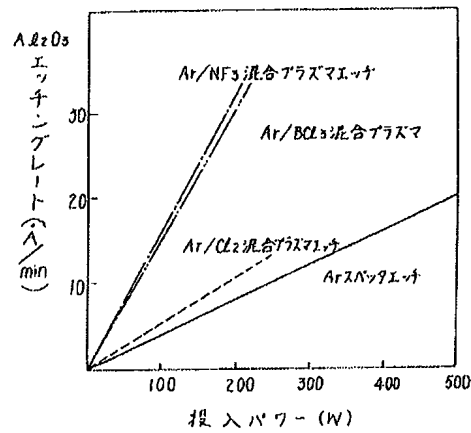
第12図



第13図



第14図



\*エッチング条件 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜)

Ar スパッタエッチ: Ar流量 100sccm, 圧力 10mTorr  
 Ar / NF<sub>3</sub>混合プラズマ: Ar流量 100sccm, NF<sub>3</sub>流量 5sccm, 圧力 10mTorr  
 Ar / Cl<sub>2</sub>混合プラズマ: Ar流量 100sccm, Cl<sub>2</sub>流量 5sccm, 圧力 10mTorr  
 Ar / BCl<sub>3</sub>混合プラズマ: Ar流量 100sccm, BCl<sub>3</sub>流量 5sccm, 圧力 10mTorr

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>

H 01 L 21/3205  
21/90

識別記号

A

序内整理番号

7353-4M